

Schuler, Willy
Versuche über die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen



Versuche

über die

findlichkeit der spectralanalytischen Reactionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

r Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen vertheidigt

am 25. April 1901, Mittags 12 Uhr

von

Willy Schuler

aus Trier.

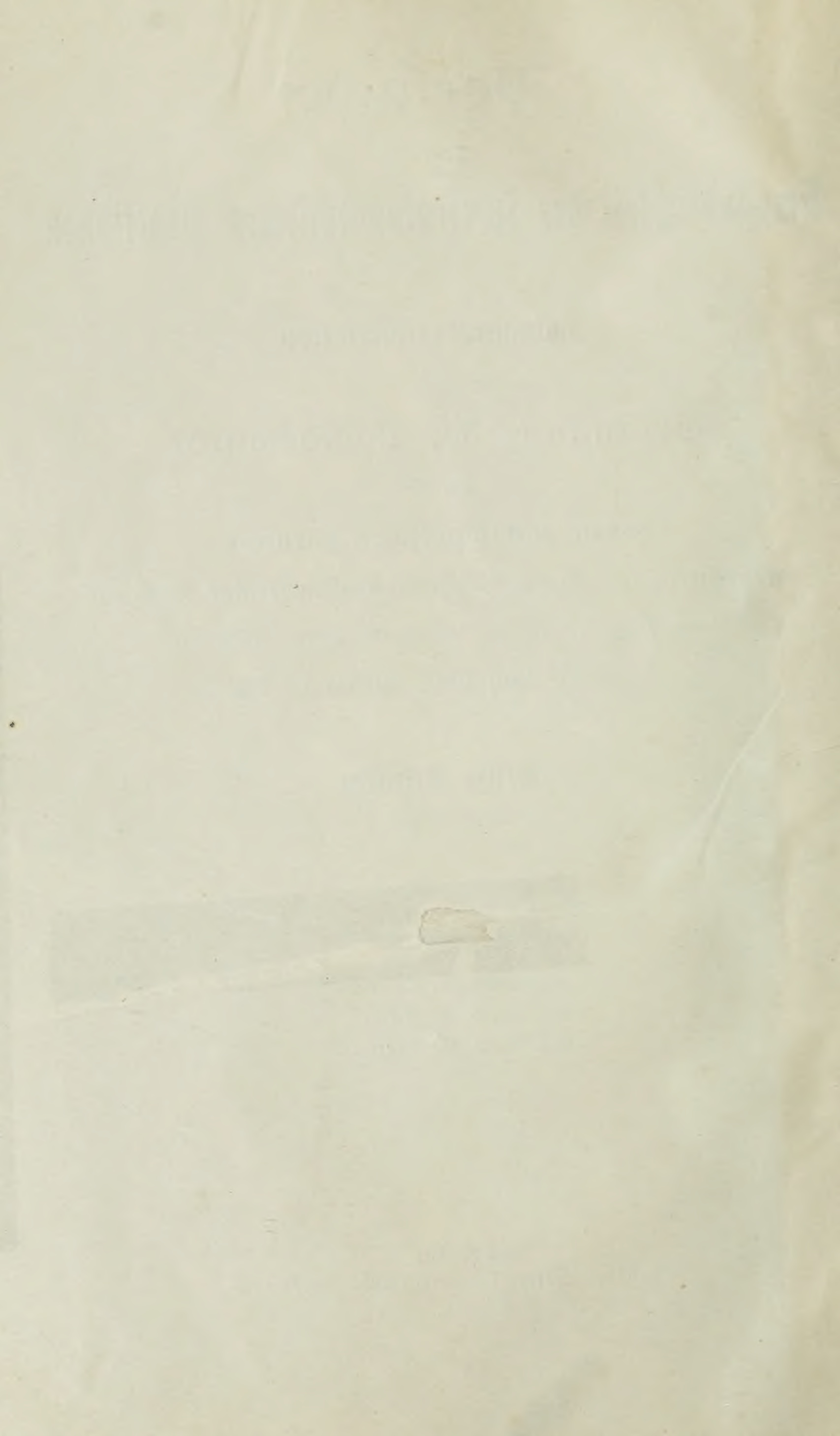
Opponenten:

cand. math. G. Laubenthal,
cand. math. E. Scholz,
cand. math. E. Wenzel.

Coblenz

Druck der Görres-Druckerei (Cobl. Volksztg).

1901.



Meinem lieben Onkel und Wohlthäter

Jos. Heinen,

Pfarrer von Coblenz-Neuendorf

in aller Dankbarkeit gewidmet.

Schon die Entdecker der Spectralanalyse, Kirchhoff und Bunsen, wiesen die hohe Empfindlichkeit einiger Metalle, vor allem der Alkalien in der Flamme des Bunsenbrenners nach [J. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen: Pogg. Ann. 110. p. 161—189. (1860) und 113. p. 337—381. (1861)] und bahnten dadurch der Chemie für quantitative Analyse neue Wege. Die von ihnen aufgestellte Tabelle wurde dann noch erweitert durch die Untersuchungen von E. Cappel [Pogg. Ann. 139. p. 628 — 639. (1870)], der die Empfindlichkeit von 24 Metallen im Induktionsfunken bestimmte. Kirchhoff und Bunsen, sowie auch Cappel bedienten sich bei ihren Untersuchungen hauptsächlich der Chlorverbindungen von den einzelnen Metallen, weil die Chloride wegen ihrer hohen Flüchtigkeit am geeignetsten zur Bestimmung der Empfindlichkeit erschienen.

Es lag nahe, zu untersuchen, wie sich die anderen Halogen- und Sauerstoffverbindungen der Metalle zum Chlorid in ihrer Empfindlichkeit verhalten und ob dabei irgend welche Gesetzmäßigkeiten zu Tage treten. Sodann haben Kayser und Runge gefunden, daß in der Gruppe der Alkalien, in der des Magnesiums und in der des Zinks für die einzelnen Metalle jeder Gruppe mit wachsendem Atomgewicht die Serien ihrer Linienspektra schwächer werden, [Kayser und Runge, Ueber die Spektra der Alkalien, Wiedem. Ann. 41. p. 302—320 (1890) und Ueber die Spektra der Elemente der 2. Mendelejeff'schen Gruppe, Wiedem. Ann.

43. p. 385—409 (1891)]. Daher stand es zu erwarten, daß bei Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Metalle die von Kayser und Runge gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch in dieser Hinsicht gültig sind.

Die in diesem Sinne angestellten Beobachtungen sollen in nachfolgender Abhandlung mit ihren Ergebnissen mitgetheilt werden.

Bevor ich aber auf die von mir angewandten Methoden und die damit erzielten Resultate näher eingehe, möchte ich noch einige allgemein gültige Bemerkungen vorausschicken, die bei Versuchen über die Empfindlichkeit in der Spectralanalyse zu berücksichtigen sind.

Vor allem ist zu bemerken, was auch Kayser in seinem soeben erschienenen großen Werke „Handbuch der Spectroscopie" (1. p. 230) bei Besprechung der Empfindlichkeit betont, daß absolute Zahlen für die Reaktionsfähigkeit der Metalle kaum angegeben werden können, weil die Empfindlichkeit von zu vielen Faktoren abhängig ist, so daß eine Aenderung dieser einen Unterschied jener hervorrufen muß. Die Intensität des elektrischen Stromes oder die Temperatur der Flamme, die Art und Weise, wie man die Salze für die Untersuchungen zubereitet, die Schärfe des Spektralapparates und seine Einstellung, sowie viele andere Hilfsmittel, deren man sich noch bedienen kann, beeinflussen die Empfindlichkeit in hohem Grade.

Zu diesen mehr objectiven Einflüssen tritt dann noch ein subjectiver, nämlich die Empfindlichkeit unseres Auges. Diese ist zunächst für die verschiedenen Farben des Sonnenspectrums stark verschieden und zwar so, daß sie bekanntlich vom grünen aus nach dem roten und violetten Teile einem Minimum zustrebt. Sodann ist die Schärfe des Auges bei dem einzelnen Beobachter verschieden. Wer lange mit einem Spectroscop gearbeitet hat, dessen Auge nimmt infolge der Uebung so an Empfindlichkeit zu, daß selbst noch ein schwaches und momentanes Aufblitzen einer

Linie von ihm wahrgenommen wird, während es dem minder Geübten vollständig entgeht.

Anderseits ist ja auch die Thatsache hinreichend bekannt, daß das Auge, lange dem Einfluß ein und derselben Farbe ausgesetzt, leicht für diese Farbe abgestumpft wird.

Aus allen diesen Erwägungen ergiebt sich der Schluß, daß alle Zahlenangaben über Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen nur relativ zu nehmen sind, d. h. mit Berücksichtigung aller genau angeführten Umstände, womit man die Resultate erzielt hat, und daß man ferner Gesetzmäßigkeit in der Empfindlichkeit der Elemente untereinander nur dann erwarten kann, wenn sich in etwa entsprechende Linien in einem bestimmten Teil des Spectrums mit einander verglichen werden.

Nach Vorausschickung dieser Erwägungen gehe ich jetzt näher auf die Methoden ein, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bediente, sodann lasse ich die gewonnenen Resultate folgen und füge eine Angabe von Erscheinungen hinzu, die dabei zu Tage traten, oder bei Nebenversuchen, die ich im Interesse der Wissenschaft noch anstellen zu müssen glaubte.

Da die Untersuchungen über Empfindlichkeit fast ausschließlich mit Lösungen der Salze in destilliertem Wasser angestellt wurden und es vor allem darauf ankam, daß in jedem Zeitmoment ein gleich großes Volumen der Flüssigkeit zum Verdampfen gebracht wurde, so schloß ich mich dem Verfahren von Lecoq de Boisbaudran an, das er in seinem Werke „Spectres Lumineux“ p. 11—18 zur Erzeugung der Metallspektren in ihren verschiedenen Verbindungen angibt. Die von Mitscherlich, Salet und Gouy empfohlenen Methoden, um Salzlösungen in der Flamme des Bunsenbrenners zu verdampfen, lassen durchaus keine sichere Kontrole über die jedesmalige Quantität der verdampfenden Flüssigkeit zu. Das Bestreichen der negativen Elektrode mit der Lösung im Induktionsfunken nach Cappel schien mir für meine Untersuchungen auch lange nicht so

zweckmäßig zu sein wie das entsprechende Verfahren von Lecoq. Zugleich bot der Anschluß an Lecoq den Vorteil, den er ja selbst verfolgte und am Anfang seines Buches hervorhebt, auf leichte und billige Art Spektren zu erzeugen. Ueberhaupt ging mein Bestreben dahin, die Empfindlichkeitsversuche mit den Mitteln und in der Weise anzustellen, wie sie für den Physiker und Chemiker in seiner täglichen Praxis am zweckmäßigsten sind und am bequemsten von ihm gebraucht werden können.

Zur Untersuchung auf die Reaktionsfähigkeit der Metalle in der Flamme des Bunsenbrenners wurde die gebräuchlichste, von Bunsen herrührende Methode gebraucht, mit der Abänderung, wie sie Lecoq getroffen hatte. Ein Platindraht, dessen Oehr einen gerade 1 mgr schweren Tropfen der Salzlösung fassen konnte, wurde in den Rand der nichtleuchtenden Flamme geführt, und so die Flüssigkeit zum Verdampfen gebracht. Dabei war nur darauf zu achten, daß das Oehr mit dem Tropfen immer in denselben Teil der Flamme kam, um Temperaturunterschiede zu vermeiden, was aber durch festes Einklemmen in Stative leicht zu erreichen war.

Um im Induktionsfunken die Empfindlichkeit der Salzlösungen zu untersuchen, wurde ganz nach Lecoq verfahren. Die Flüssigkeit wurde in ein dünnwandiges Glasröhrchen geschüttet, dessen innerer Durchmesser 0,5 cm und dessen Höhe 2 cm betrug. In den Boden des Gläschens war ein Platindraht von $^1/_3$ mm Durchmesser eingeschmolzen, der innen noch zu einer Oese gebogen war, um den Eintritt des Stromes zu erleichtern, und dann bis $^4/_5$ der Höhe der Glastulpe in sie hineinragte. Dieser Draht bildete die negative Elektrode und war von der Flüssigkeit umgeben, die nur um ein kleines höher ging als die Platinspitze. Ein zweiter Platindraht von 1 mm Durchmesser war als positive Elektrode so nahe über der Oberfläche der Flüssigkeit angebracht, daß sie mit ihrer Spitze in das Gläschen hineinragte, genau senkrecht der anderen Elektrode gegen-

über stand und der Abstand zwischen beiden möglichst gering war. Diese Art von Fulgurator wurde von mir als die zweckmäßigste und dabei einfachste für alle Versuche mit Lösungen im Induktionsfunken festgehalten, nachdem ich die Einrichtung nach allen Seiten modifiziert und erprobt hatte. War z. B. der Durchmesser des Gläschens größer oder die negative Elektrode nicht bis unter den Rand der Flüssigkeit geführt, ferner die Glaswand etwas dicker oder die Funkenstrecke größer, so erschien das Spektrum der einzelnen Metalllinien verschlechtert. Die Anweisungen, die Lecoq zu dieser Methode giebt, um die Linien des zu untersuchenden Spektrums eventl. zu verbessern, erwiesen sich meistens für meine Versuche nicht brauchbar. Das lag aber hauptsächlich daran, daß Lecoq bei seinen Versuchen andere Absichten verfolgte als ich, indem er nur die Spektren als solche untersuchte, die Empfindlichkeit der Reaktionen aber nicht beobachten wollte. So giebt er z. B. den Rat, zur Dämpfung der Luftlinien die Funkenstrecke möglichst groß zu machen. Jedoch erwies sich eine Vergrößerung der Funkenstrecke bei mir auch als eine Abnahme der Empfindlichkeit namentlich in verdünnten Lösungen. Auch fand ich es praktischer, die positive Elektrode in das Glasröhrchen hineinragen zu lassen als nach Lecoq, um ein Springen des Funkens an die Glaswände zu verhüten, oder das Umherspritzen der Flüssigkeit im Röhrchen zu vermeiden, das Gläschen bis zum Rande zu füllen und über den Flüssigkeitskonus dann die positive Platinspitze zu stellen. Selbstredend hatte ich eine ganze Reihe solcher genau gleichen Gläschen zur Verfügung, die zur Reinigung beständig in Salzsäure lagen. Die andere Platinspitze, die auf einen dicken Kupferdraht angelöthet war, wurde nach jedem Versuch mit der Gebläseflamme ausgeglüht, um etwaigen Metallansatz zu entfernen.

Als Induktionsapparat wurde ein Ruhmkorff benutzt, dessen sekundäre Rolle eine Höhe von 25 cm und einen Durchmesser von 12 cm hatte und bei Erregung von zwei

Akkumulatoren von 4 Volt Spannung zusammen einen Funken von 4 cm Länge zu liefern vermochte. Eine Leidener Flasche wurde aus bekannten Gründen nicht eingeschaltet. Cappel giebt dieselben in seinem Werke an, und fand ich für meine Untersuchungen dasselbe Hindernis. Zur Beobachtung der Spektrallinien diente ein geradsichtiges Spectroscop von Hofmann, dessen Spalt so eingestellt war, daß die Natriumlinien D_1 und D_2 eben getrennt erschienen.

Die Lösungen der Metallsalze wurden, wie schon erwähnt, mit destilliertem Wasser hergestellt, um bei diesen Versuchen auf gleicher Basis operieren zu können; dabei wurde so zu Werke gegangen, daß in der Reihe von Lösungen ein und desselben Salzes jede folgende Lösung den doppelten Verdünnungsgrad der vorhergehenden hatte. Mit der concentrierteren Lösung wurde angefangen und dann der Reihe nach bis zu der verdünnteren fortgeschritten, wo die Linien des betreffenden Metalls, deren Lage für das benutzte Instrument vorher genau festgestellt war, nicht mehr sichtbar wurden. Da es sich bei den angestellten Untersuchungen um den Nachweis von ganz geringen Spuren der Metalle handelte, deren betreffende Spectrallinien oft nur beim Oeffnen oder Schließen des Stromes durch ein momentanes Aufblitzen in die Erscheinung traten, so war es von Wichtigkeit, den Ruhmkorff so zu stellen, daß die Schraube des Unterbrechers leicht mit der linken Hand regulirt werden konnte, während das Auge zugleich, bevor der Induktor in Thätigkeit gesetzt wurde, sich vor dem Ocular des Spectroscops befand.

Zur Prüfung auf ihre Empfindlichkeit wurden nur die Metalle der zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems herangezogen und dazu noch das Thallium, welches wegen seiner hohen Empfindlichkeit zu anderweitigen Versuchen sehr dienlich war. Das Natrium mit seinen Verbindungen wurde aus bekannten Gründen nicht auf seine Reactionsfähigkeit untersucht.

Von den Verbindungen der Metalle kamen hauptsächlich nur die Halogene, Chlor, Brom und Jod und die Sauerstoffsalze Nitrat und Sulfat in Betracht, da die anderen Salze sich meist nicht im Wasser lösten, was auch bei einzelnen jener Verbindungen für einige Metalle der Fall war und die daher auch in Wegfall kamen. Es wurde nun so verfahren, daß zuerst jedes Metall mit seinen verschiedenen Verbindungen auf seine Empfindlichkeit geprüft wurde, und dann die empfindlichste Verbindung eines jeden Metalls in derselben Gruppe miteinander nochmals verglichen wurde.

Dieses Verfahren wurde sowohl in der Flamme des Bunsenbrenners wie im Induktionsfunken innegehalten.

Die jetzt folgenden Tabellen enthalten die Resultate der angestellten Beobachtungen. In der zweiten Kolonne stehen die Minima der Gewichtsmengen, auf das betreffende Element in metallischem Zustande bezogen, welche die Grenze der Reactionsfähigkeit bezeichnen. Es wurde in der Regel $\frac{1}{10}$ gr des Salzes abgewogen, dann die Gewichtsmenge des betreffenden Metalls in dem Salze festgestellt und dieses dann im Verhältniß 1 : 100 = Metall : Wasser in aqua destillata gelöst. In der dritten Kolonne sind die Linien angegeben, die bei dieser Grenze im Spectrum des betreffenden Metalls noch sichtbar waren.

Soweit es sich um hervorragend bekannte Linien, wie die der Alkalien, handelt, sind die griechischen Buchstaben genommen worden, bei den anderen sind dafür die Wellenlängen in Angström'schen Einheiten angegeben, wie sie Lecoq gemessen hat, und in seinem schon erwähnten Werke angiebt.

Die Zahlen in der vierten Kolonne bedeuten von 1 an die steigende Abnahme der Helligkeit von Linien, die in den verschiedenen Verbindungen eines Metalls bei gleichem Verdünnungsgrad etwa noch erscheinen.

Tabelle Nr. 1 für Flammenspectra.

I. Gruppe A.

Name.	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie	Helligkeit der Linie.
Li Cl.	$\frac{1}{800\,000}$	α	
Li Br.	$\frac{1}{600\,000}$	α	
Li J.	$\frac{1}{500\,000}$	α	1
Li NO_3	$\frac{1}{500\,000}$	α	2
Li_2 SO_4	$\frac{1}{400\,000}$	α	
K Cl	$\frac{1}{5000}$	α	
K Br	$\frac{1}{4000}$	α	
K J	$\frac{1}{3000}$	α	1
K NO_3	$\frac{1}{3000}$	α	2
K_2 SO_4	$\frac{1}{3000}$	α (sehr schwach)	3
Rb Cl	$\frac{1}{10\,000}$	α	
Rb Br	$\frac{1}{8000}$	α	
Rb J	$\frac{1}{6000}$	α	

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr.	Linie	Helligkeit der Linie
$Rb\ NO_3$	$\frac{1}{5000}$	α	
$Rb_2\ SO_4$	$\frac{1}{3000}$	α	
$Cs\ Cl$	$\frac{1}{30\,000}$	α	
$Cs\ Br$	$\frac{1}{15\,000}$	α	1
$Cs\ J$	$\frac{1}{15\,000}$	α	2
$Cs\ NO_3$	$\frac{1}{15\,000}$	α	3
$Cs_2\ SO_4$	$\frac{1}{10\,000}$	α	
$Cs\ Al\ (SO_4)_2$	$\frac{1}{7000}$	α	

II. Gruppe A.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie	Helligkeit der Linie
$Ca\ Cl_2$	$\frac{1}{80\,000}$	5587 (β)	1
$Ca\ Br_2$	$\frac{1}{80\,000}$	5587 (β)	2
$Ca\ J_2$	$\frac{1}{40\,000}$	5587 (β)	1
$Ca\ (NO_3)_2$	$\frac{1}{40\,000}$	5587 (β)	2
$Ca\ (PO_4H_2)_2$	$\frac{1}{20\,000}$	5587 (β)	

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linien	Helligkeit der Linie
$Sr\,Cl_2$	$\frac{1}{60\,000}$	(6058) α u. β	
$Sr\,Br_2$	$\frac{1}{30\,000}$	α u. β	1
$Sr\,J_2$	$\frac{1}{30\,000}$	α	2
$Sr\,(NO_3)_2$	$\frac{1}{30\,000}$	α	3
$Ba\,Cl_2$	$\frac{1}{20\,000}$	(5535) α	
$Ba\,Br_2$	$\frac{1}{10\,000}$	α	1
$Ba\,J_2$	$\frac{1}{10\,000}$	α	2
$Ba\,(OH)_2$	$\frac{1}{8000}$	α	1
$Ba\,(NO_3)_2$	$\frac{1}{8000}$	α	2
$Tl\,Cl_3$	$\frac{1}{60\,000}$	α	

Aus der zweiten Kolonne der vorstehenden Tabelle zeigt sich übereinstimmend, daß im Flammenspektrum bei den Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit wachsendem Atomgewicht des betreffenden Halogens die Empfindlichkeit für die Metalle abnimmt.

Ebenso wird die Reactionsfähigkeit in den Sauerstoffverbindungen mit Zunahme der Sauerstoffatome vermindert, indem das Nitrat immer empfindlicher wie das Sulfat oder Phosphat ist und in einem Falle, wo das Hydroxyd in Wasser löslich war, sich dieses empfindlicher erwies als das Nitrat. Der Unterschied war allerdings sehr gering, doch

scheint das daher zu rühren, daß das Hydroxydsalz nicht ganz so chemisch rein war wie die andern Salze.

Im Allgemeinen steht, was später noch mehr durch das Funkenspectrum bestätigt wird, das Bromid ungefähr in der Mitte zwischen Chlorid und Jodid. Die Sauerstoffverbindungen bilden wieder für sich eine besondere Empfindlichkeitsgruppe, doch kommt das Nitrat dem Jodid beinahe gleich, das Sulfat oder Phosphat ist immer am unempfindlichsten.

Betrachtet man jetzt die Empfindlichkeitszahlen der Metalle in den einzelnen Gruppen bei ihren Chloridverbindungen und vergleicht sie mit einander, so findet man für die

I. Gruppe A.

Lithium	$\frac{1}{800\,000}$	mgr	noch sichtbar
Kalium	$\frac{1}{5000}$		
Rubidium	$\frac{1}{10\,000}$		
Caesium	$\frac{1}{30\,000}$		

Die Elemente sind nach wachsendem Atomgewicht geordnet und Lithium als das leichteste Element ist am empfindlichsten. Vom Kalium ab scheint aber die Sache umgekehrt zu sein, daß nämlich mit wachsendem Atomgewicht auch die Empfindlichkeit zunähme. Das ist aber nur bei der Kaligruppe der Fall, wie sich später zeigen wird, und erklärt sich sehr einfach aus der Empfindlichkeit unseres Auges, worauf ich später nochmals zurückkommen werde. Soviel sei nur hier gesagt, daß die rote Kalium-Linie und die blaue Rubidium-Linie soweit nach dem beiderseitigen Ende des Spectrums zu liegen, daß die Empfindlichkeit des Auges, wie schon Ebert in seiner Abhandlung „Ueber

den Einfluß der Schwellenwerte der Lichtempfindung auf den Charakter der Spectra" [Wiedem. Ann. 33. p. 136—158. (1888)] gezeigt hat, sehr bedeutend, besonders für die rote Kalium-Linie abnehmen muß. Da aber die blaue Caesium-Linie mehr nach dem Grünen zu liegt, so nimmt diese unser Auge länger wahr.

Man findet für die

II. Gruppe A.

Calcium	$\frac{1}{80\,000}$	mgr	noch sichtbar
Strontium	$\frac{1}{60\,000}$		
Barium	$\frac{1}{20\,000}$		

Hier nimmt die Empfindlichkeit mit wachsendem Atomgewicht ab. Wir haben aber auch hier Linien, die sich eher entsprechen. Bei Calcium und Barium im grünen und bei Strontium im orangen Teil des Spectrums.

Die anderen Elemente der zwei ersten Gruppen geben mit ihren Salzen kein Spectrum in der Flamme des Bunsenbrenners mit Ausnahme des Kupfers, dessen Empfindlichkeit mit $Cu\,Cl_2$ $\frac{1}{300}$ mgr aufwies, was aber zu gering war, um von Reactionsfähigkeit bei dieser Temperatur sprechen zu können. Ueber die Linien der Metalle ist noch zu bemerken: Mit $Li\,Cl$ verschwand die Lithium-Linie β bei $\frac{1}{10\,000}$, mit den übrigen Salzen schon bei $\frac{1}{5000}$, ebenso mit $Cs\,Cl$. die Caesium-Linie β bei $\frac{1}{4000}$, mit $Cs\,Br$ ꝛc. bei $\frac{1}{2000}$, Linie 6121 (α) von Calcium wurde bei der vorletzten Verdünnung von $Ca\,Cl_2$ nicht mehr wahrgenommen. Linie δ von Strontium verschwand vom Jodid an in den letzten Verdünnungen, wie die Tabelle zeigt, während von

Barium die noch im Grünen liegenden Linien β und γ bei $\frac{1}{10\,000}$ in $Ba\,Cl_2$ und bei $\frac{1}{5000}$ in $Ba\,J_2$ nicht mehr sichtbar waren.

Die folgende Tabelle Nr. 2 enthält die Resultate der angestellten Beobachtungen im Induktionsfunken und ist genau so eingerichtet wie Tabelle Nr. 1. Die Metalle der einzelnen Gruppen sind immer nach wachsendem Atomgewicht geordnet. Zunächst werden ihre Verbindungen verglichen, dann die einzelnen Metalle als Chloridsalze unter sich.

Tabelle Nr. 2 für Funkenspectra.

I. Gruppe A.

[illegible]	[illegible] in mgr.	[illegible]	[illegible]
Li Cl	$\frac{1}{40\,000\,000}$	α	
Li Br	$\frac{1}{20\,000\,000}$	α	1
Li J	$\frac{1}{20\,000\,000}$	α	2
Li NO_3	$\frac{1}{20\,000\,000}$	α	3
$Li_2\,SO_4$	$\frac{1}{10\,000\,000}$	α	
K Cl	$\frac{1}{400}$	α	
K Br	$\frac{1}{300}$	α	
K J	$\frac{1}{200}$	α	1
K NO_3	$\frac{1}{200}$	α	2
$K_2\,SO_4$	$\frac{1}{200}$	α	3

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr.	Linie	Helligkeit der Linie
$RbCl$	$\frac{1}{1600}$	α	
$RbBr$	$\frac{1}{1000}$	α	
RbJ	$\frac{1}{800}$	α	1
$RbNO_3$	$\frac{1}{800}$	α	2
Rb_2SO_4	$\frac{1}{400}$	α	
$CsCl$	$\frac{1}{10\,000}$	α	
$CsBr$	$\frac{1}{5000}$	α	1
CsJ	$\frac{1}{5000}$	α	2
$CsNO_3$	$\frac{1}{5000}$	α	3
Cs_2SO_4	$\frac{1}{4000}$	α	
$CsAl(SO_4)_2$	$\frac{1}{2000}$	α	

Vergleich zwischen den 4 Elementen der I. Gruppe A.

Lithium	$\frac{1}{40\,000\,000}$
Kalium	$\frac{1}{400}$
Rubidium	$\frac{1}{1600}$
Caesium	$\frac{1}{10\,000}$

Der Vergleich zeigt die bekannte Thatsache, daß die Elemente der Kaligruppe in der höheren Temperatur des Inductionsfunkens an Empfindlichkeit einbüßen, während die Empfindlichkeit für Lithium zunimmt.

Was die erscheinenden Linien anbetrifft, so tritt für Lithium bis zur höchsten Reactionsfähigkeit die Linie β, wenn auch schwach auf, ebenso für Rubidium und Caesium bis zur vorletzten Verdünnung Linie β.

I. Gruppe B.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie	Helligkeit der Linie
$Cu\ Cl_2$	$\frac{1}{30\,000}$	5218	
$Cu\ SO_4$	$\frac{1}{15\,000}$	5218	
$Ag\ Fl$	$\frac{1}{20\,000}$	5208	
$Ag\ NO_3$	$\frac{1}{10\,000}$	5208	
$Au\ Cl_3$	$\frac{1}{8000}$	5725	

Vergleich der 3 Elemente der 4. Gruppe.

Kupfer	$\frac{1}{30\,000}$	5218
Silber	$\frac{1}{20\,000}$	5464
Gold	$\frac{1}{8000}$	5836

Auch in dieser Gruppe nimmt die Empfindlichkeit mit wachsendem Atomgewicht für die Metalle ab.

Da Silberchlorid in Wasser unlöslich ist, zufällig hier aber das Fluorid löslich, so wurde dieses gebraucht, und wenn es bei den anderen Metallen auch in Wasser löslich

wäre, würde sich wohl für diese noch eine höhere Empfindlichkeit herausstellen.

Die Kupferlinien 5153 und 5106 verschwinden in der Choridlösung bei $\frac{1}{10\,000}$, im Sulfat bei $\frac{1}{5000}$; die Silberlinie 5208 im Fluorid bei $\frac{1}{2000}$ und im Nitrat bei $\frac{1}{1000}$ und schließlich die Goldlinie 5063 bei $\frac{1}{4000}$ Verdünnung.

Daß bei dieser Gruppe so wenig Verbindungen eines jeden Metalls untersucht wurden, hatte darin seinen Grund, daß die anderen Salze der Metalle im Wasser nicht oder schwer löslich sind.

II. Gruppe A.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr.	Linie	Helligkeit der Linie
$Mg\ Cl_2$	$\frac{1}{500\,000}$	5183	
$Mg\ Br_2$	$\frac{1}{250\,000}$	5183	1
$Mg\ J_2$	$\frac{1}{250\,000}$	5183	2
$Mg\ (NO_3)_2$	$\frac{1}{250\,000}$	5183	3
$Mg\ SO_4$	$\frac{1}{250\,000}$	5183	4
$Ca\ Cl_2$	$\frac{1}{2\,000\,000}$	4226	
$Ca\ Br_2$	$\frac{1}{1\,000\,000}$	4246	
$Ca\ J_2$	$\frac{1}{500\,000}$	4226	1

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linien	Helligkeit der Linie
$Ca(NO_3)_2$	$\frac{1}{500\,000}$	4226	2
$Ca(PO_4H_2)_2$	$\frac{1}{400\,000}$	4226	
$Sr\,Cl_2$	$\frac{1}{50\,000\,000}$	4608 (6)	
$Sr\,Br_2$	$\frac{1}{25\,000\,000}$	4608	1
$Sr\,J_2$	$\frac{1}{25\,000\,000}$	4608	2
$Sr(NO_3)_2$	$\frac{1}{25\,000\,000}$	4608	3
$Ba\,Cl_2$	$\frac{1}{200\,000}$	4932	
$Ba\,Br_2$	$\frac{1}{100\,000}$	4932	1
$Ba\,J^2$	$\frac{1}{100\,000}$	4932	2
$Ba(NO_3)_2$	$\frac{1}{100\,000}$	4932	3

Vergleich der 4 Elemente der II. Gruppe A.

Magnesium	$\frac{1}{500\,000}$	5183
Calcium	$\frac{1}{2\,000\,000}$	4226
Strontium	$\frac{1}{50\,000\,000}$	4608
Barium	$\frac{1}{200\,000}$	4932

Die letzte Aufstellung scheint auch für die II. Gruppe A keine Gesetzmäßigkeit in der Empfindlichkeit der Metalle untereinander aufkommen zu lassen. Das liegt aber auch wie bei der Kaligruppe an dem Umstand, daß die empfindlichsten Linien dieser Metalle in verschiedenen Farben des Spectrums zerstreut liegen. Da nun diese Metalle alle mit Ausnahme des Strontiums helle Linien im Grünen haben, die sich ziemlich entsprechen, so wurden auch diese auf ihre Empfindlichkeit geprüft und für Strontium die Linie im Orange genommen. Es wurden die Chloride dabei verwandt. Das Resultat war folgendes:

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr.	Linie
Magnesium	$\frac{1}{500\,000}$	5183
Calcium	$\frac{1}{400\,000}$	5587 (β)
Strontium	$\frac{1}{100\,000}$	6059 (α)
Barium	$\frac{1}{200\,000}$	4932

Außer Strontium nehmen auch im Inductionsfunken die Elemente der II. Gruppe A mit wachsendem Atomgewicht für die betreffenden Linien an Empfindlichkeit ab. Für Strontium könnte das wohl auch bewiesen werden, wenn es eine helle Linie zwischen 5000—5500 im Spectrum hätte, so daß es also nicht gegen die Behauptung spricht. Außerdem zeigte sich, daß für Calcium, Strontium und Barium im Inductionsfunken, andere Linien die am empfindlichsten waren wie im Flammenspectrum. Die Linie β von Calcium verschwand bei $\frac{1}{400\,000}$, Linie α von Strontium bei $\frac{1}{100\,000}$, Linie α von Barium bei $\frac{1}{40\,000}$.

Bei Magnesium trat immer das Linientriplet im Grünen auf, doch war die angegebene Linie am stärksten.

II. Gruppe B.

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
$Zn\ Cl_2$	$\frac{1}{200\,000}$	4812	
$Zn\ Br_2$	$\frac{1}{100\,000}$	4812	1
$Zn\ J_2$	$\frac{1}{100\,000}$	4812	2
$Zn\ (NO_3)_2$	$\frac{1}{100\,000}$	4812	3
$Zn\ SO_4$	$\frac{1}{100\,000}$	4812	4
$Cd\ Cl_2$	$\frac{1}{40\,000}$	5085	
$Cd\ Br_2$	$\frac{1}{20\,000}$	5085	1
$Cd\ J_2$	$\frac{1}{20\,000}$	5085	2
$Cd\ (NO_3)_2$	$\frac{1}{20\,000}$	5085	3
$Cd\ SO_4$	$\frac{1}{20\,000}$	5085	4
$Hg\ Cl_2$	$\frac{1}{10\,000}$	5460	
$Hg\ Br_2$	$\frac{1}{5000}$	5460	
$Tl\ Cl_3$	$\frac{1}{60\,000\,000}$	?	

Vergleich der 3 Elemente der II. Gruppe B.

Zink	$\frac{1}{200\,000}$	4812
Kadmium	$\frac{1}{40\,000}$	5085
Quecksilber	$\frac{1}{10000}$	5460

Hier nimmt die Empfindlichkeit mit wachsendem Atomgewicht der Metalle ab, weil eben ihre stärksten Linien in einem Teil des Spectrums, dem Grünen liegen.

Was die übrigen sichtbaren Linien der Metalle dieser Gruppe anbetrifft, so verschwand die Zinklinie 4721 in Chloridlösung bei $\frac{1}{100\,000}$, bei den andern Verbindungen im vorhergehenden Verdünnungsgrad; die Kadmiumlinie 4799 in Chloridlösung bei $\frac{1}{20\,000}$, bei den andern Verbindungen gerade vorher. Die Linie von Kadmium 4677 war nur bei $\frac{1}{1000}$ noch sichtbar. Die Quecksilberlinie 5768 erschien im Chlorid bei $\frac{1}{2000}$ und Bromid bei $\frac{1}{1000}$ nicht mehr.

Die andern Gruppen des Mendelejeff'schen Systems wurden deshalb nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen, weil sich zwischen den einzelnen Metallen jeder Gruppe noch zu wenig Gesetzmäßigkeiten auch in andern Beziehungen, für die Spectralanalyse gefunden haben. Nur für Thallium, das wegen seiner bekannten hohen Empfindlichkeit für anderweitige Versuche sehr geeignet erschien, wurde die Reactionsfähigkeit noch bestimmt.

Inbezug auf die Funkenspectra ist allgemein noch zu bemerken, daß wegen der hohen Temperatur auch viele Luftlinien, besonders die des Stickstoffes, auftreten. Je concentrierter jedoch die untersuchte Lösung war, um so schwächer

traten die Luftlinien auf, die hellen Metalllinien überstrahlten eben die Luftlinien, und in dem Grade wie jene bei stetigem Verdünnen an Helligkeit abnahmen, nahmen diese dann zu, bis zuletzt nur mehr das Luftspectrum zu sehen war. Aus diesem Grunde empfahl sich auch nicht die Einschaltung einer oder gar mehrerer Leidener Flaschen, da durch den so condensierten Strom die Luftlinien derart an Helligkeit zunahmen, daß in mittelmäßig verdünnten Lösungen schon ein Beobachten der auftretenden Metalllinien wesentlich erschwert wurde. Beim Durchschlagen des electrischen Funkens durch die Flüssigkeit dauerte es oftmals eine geraume Zeit, bis die betreffenden Linien des in der Lösung befindlichen Metalls sichtbar wurden; dies war namentlich bei den Metallen der beiden letzten Gruppen der Fall und hier wiederum vor allem bei Quecksilber, Silber und Gold. Diese Erscheinung erklärt sich wohl daraus, daß diese Elemente schwer flüchtig sind und durch den electrischen Funken zunächst eine bestimmte hohe Temperatur zur Dissociation der Molekeln erforderlich ist.

Darauf scheint auch der Umstand hinzudeuten, daß, wenn man heiße Lösungen zur Beobachtung gebrauchte, wie dies mit Zink und Quecksilber gethan wurde, die betreffenden Linien in demselben Verdünnungsgrad stärker wurden, wie bei kalter Lösung, doch nahm die Empfindlichkeit darum um keinen höheren Verdünnungsgrad zu.

Bei den Quecksilbersalzen, sowie auch bei denen von Gold, wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß in dem Augenblick, wo die Linien des betreffenden Metalls hell erschienen, die Luftlinien, ja selbst die überall sichtbare Natriumlinie fast erloschen. Dies beruht wohl darauf, daß die Metalldämpfe mit hohem Molekulargewicht langsamer diffundiren, wie die der Leichtmetalle.

Wurde nämlich mit einer feinen Glasspitze Luft in das Glasröhrchen geblasen, so erschienen wieder die Luft- und Natriumlinien und die betreffenden Metalllinien wurden etwas dunkler. Stellte man denselben Versuch mit Lithium-

salzen an, so war das Blasen ohne Einfluß auf die Helligkeit der Lithiumlinien, wie ja wegen des geringen Atomgewichts dieses Metalls und seiner großen Flüchtigkeit leicht vorauszusehen war.

Die Bestimmung der Empfindlichkeit des Calciums machte wegen der bekannten Thatsache Schwierigkeiten, daß, gerade wie im Flammenspectrum immer die Natriumlinie auftritt, im Inductionsfunken die Calciumlinien, wenn auch bedeutend schwächer, erscheinen.

Doch fand ich diesen Uebelstand, wenn die Untersuchungsgläschen in Säuren gut gereinigt und die Lösung nicht zu lange in ihnen gestanden hatte, vollständig beseitigt. Die Versuche mit Calcium wurden daher immer rasch hintereinander ausgeführt und zu jedem Versuch ein anderes Gläschen genommen. Starkes Auftreten der Calciumlinien fand ich nur bei den Strontium- und Bariumsalzen und auch da nur in concentrierten Lösungen, so daß, wenn die Calciumlinien noch später erschienen, sie für das Auge des Beobachters auf keinen Fall mehr sichtbar waren. Und so erreichte auch Calcium den hier angegebenen Empfindlichkeitsgrad, ohne darüber hinauszugehen, wie mehrfache Prüfungen zeigten. Nie traten in destilliertem Wasser die Calciumlinien auf, während die Natriumlinie auch da sichtbar blieb, weshalb von der Bestimmung dieses Elementes auf seine Empfindlichkeit auch abgesehen werden mußte.

Hinsichtlich der Silberverbindungen ist noch zu bemerken, daß in Folge von Electrolyse sich leicht Silber an der negativen Platinelectrode abscheidet und man infolgedessen leicht eine viel höhere Empfindlichkeit für Silber constatiert, wie in Wirklichkeit richtig ist. Die Electrode muß daher sorgfältig von jedem Silberansatz vor dem einzelnen Versuch gereinigt sein, oder man nimmt am besten immer neue Electroden dazu.

Wie sehr die Höhe der Empfindlichkeit bei den einzelnen Metallen von der Intensität des benutzten Stromes abhängt, zeigte ein Versuch mit 2 Accumulatoren, deren Ladung

ziemlich verbraucht war. Für Strontium wurde das Maximum der Reactionsfähigkeit in diesem Falle bei $\frac{1}{5000000}$ gefunden, also zehnfach geringer wie mit frisch geladenen Accumulatoren.

Aus diesem Grunde wurden die einzelnen Verbindungen eines jeden Metalls nebeneinander auf ihre Empfindlichkeit geprüft, dann war unter allen Umständen die Stromstärke für jede Verdünnung der einzelnen Verbindungen dieselbe. Und wenn jedes Metall mit seinen Verbindungen in einer Gruppe geprüft war, wurden die Chloride aller Metalle derselben Gruppe mit frisch geladenen Accumulatoren nebeneinander dem nämlichen Verfahren unterworfen.

Wie die Resultate ergeben haben, nimmt die Empfindlichkeit der Metalle in ihren Verbindungen sowohl im Flammen- wie im Funkenspectrum in gleicher Weise für die Halogen- wie für die Sauerstoffsalze ab und zwar in der Weise, daß die letzteren die Metalle bei beiden Spectren unempfindlicher machen wie die ersteren. Die Vorgänge in den Flammen, besonders im Inductionsfunken, sind noch zu wenig bekannt, um sich ein festes Urteil darüber bilden zu können. Thatsache ist nur, daß der Sauerstoff die Electrolyse sehr erschwert, und so könnte man auch damit die Erscheinung erklären, daß bei Anwendung von Sauerstoffverbindungen die Metalle unempfindlicher sind als in ihren Halogensalzen, und zwar um so unempfindlicher werden, je mehr Sauerstoffatome das Salzmolekel enthält. Warum aber in der Bunsenflamme dasselbe Gesetz gilt, ist damit noch nicht aufgeklärt. Man kann annehmen, daß es hier wie dort in dem complizirten Bau des Molekels liegt und bei der Dissociation des Sauerstoffsalzes gegenseitige Kräfte der Atome mitwirken, die sich unserer Beobachtung noch entziehen.

Jedenfalls ist ja das Molekel der Halogensalze einfacher gebaut und daher dessen Zerfall von der Wärme leichter zu bewerkstelligen. Der Umstand aber, daß die

Halogene mit wachsendem Atomgewicht die spectralanalytische Reactionsfähigkeit der Metalle beeinträchtigen, hängt ganz mit dem chemischen Verhalten zusammen, das sie auch sonst untereinander zeigen. Vor allem ihre verschiedene Flüchtigkeit, die ja mit Chlor beginnend bis zum Jod stark abnimmt, wird den beschriebenen Erscheinungen zu Grunde liegen.

Die Chloride waren wegen ihrer Flüchtigkeit schon lange bekannt und wurden daher auch schon von den Entdeckern der Spectralanalyse zur Erzeugung von Spectren verwandt, während die Fluoride, wohl wegen ihrer größerern Seltenheit und ziemlich allgemeinen Unlöslichkeit, fast gar nicht zu diesen Zwecken gebraucht wurden. Kirchhoff und Bunsen erwähnen auch schon in ihren Werken, daß für Alkalien die Chloride die besten zur Erzeugung von Spectren seien, dann die Bromide, Jodide, Oxydhydrate, schwefelsaure und kohlensaure Salze, ohne aber den Unterschied in der Wirkung genau festzustellen. [G. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Pogg. Ann. 110. p. 161—189 (1860)].

Die mit Silberfluorid angestellten Untersuchungen lassen aber darauf schließen, daß die Fluoridsalze mindestens ebenso empfindlich sind, wie die Chloride.

Vergleicht man die beiden zur Erzeugung von Spectren hier gebrauchten Methoden miteinander, so muß man der Anwendung des Inductionsfunkens für alle Metalle, mit Ausnahme der Kaligruppe entschieden den Vorzug geben.

Denn zunächst lassen sich infolge der hohen Temperatur des electrischen Funkens von allen Metallen die Spectrallinien herstellen, und ist die Empfindlichkeit für jedes Metall eine viel größere, wenn wir wieder von den Metallen der Kaligruppe absehen wollen. Der wichtigste Vorteil des Inductionsfunkens gegenüber der Bunsenflamme liegt aber für die hier angestellten Versuche auf quantitativem Gebiete.

Es kommt bei Empfindlichkeitsbestimmungen dieser Art nun vor allem darauf an, daß in gleichen Zeitintervallen gleich große Quantitäten der Substanzen zum Verdampfen gebracht werden. Dies geschieht aber durch den electrischen Funken viel besser wie durch die Bunsenflamme. Bei dieser hat schon die Einführung der Lösung in die Flamme seine Schwierigkeit, dadurch, daß man die zu verdampfende Quantität selbst herstellen muß. Mag man der Oese des Platindrahtes auch noch so genau die Größe für einen 1 mgr schweren Tropfen gegeben haben, so kann es leicht durch Cohäsion vorkommen, daß mehr oder weniger Flüssigkeit in die Oese gelangt, wenn der Unterschied auch gering ist. Dieser Uebelstand ist beim Durchschlagen des Funkens durch die Flüssigkeit absolut ausgeschlossen. Hier ist die verdampfende Quantität Flüssigkeit, wenn auch vielleicht nicht genau ein Milligramm, so doch unter allen Umständen immer dieselbe, und das ist die Hauptsache, da die Zahlenangaben, worauf von Anfang an hingewiesen wurde, nur relativ zu nehmen sind. Während man demnach im Inductionsfunken immer dieselben Mengen zum Verdampfen bringt, ist dies in der Bunsenflamme nur angenähert der Fall.

Diesen Vorteil, wo gleichsam der Funken den Verbrauch der Lösung selbst reguliert, hat Cappel bei seinen Bestimmungen der Empfindlichkeit für 24 Metalle nicht wahrgenommen, sondern die Electroden mit einem Milligramm der betreffenden Flüssigkeit bestrichen, was viel zeitraubender und ungenauer war. Daher mag es auch kommen, daß die Zahlenangaben dieses Autors, dessen Untersuchungen sonst ungefähr mit den gleichen Factoren angestellt wurden, wie die hier behandelten, von dem hier angeführten oftmals bedeutend nach oben und unten abweichen, was besonders bei den Elementen der II. Gruppe A auffällt. Einige seiner und der jetzt gefundenen Resultate sollen hier zum Vergleich folgen.

Tabelle Nr. 3.

	Cappel fand	während hier gefunden wurde
Caesium	$\frac{1}{4000}$	$\frac{1}{10\,000}$
Calcium	$\frac{1}{10\,000\,000}$	$\frac{1}{2\,000\,000}$
Strontium	$\frac{1}{100\,000\,000}$	$\frac{1}{50\,000\,000}$
Zink	$\frac{1}{600\,000}$	$\frac{1}{200\,000}$
Kadmium	$\frac{1}{18\,000}$	$\frac{1}{40\,000}$
Gold	$\frac{1}{4000}$	$\frac{1}{8000}$

Wie aus den angegebenen Zahlen ersichtlich ist, stellen sich die beiden Ergebnisse so zu einander, daß für die jetzt gefundenen Zahlen bei hoher Empfindlichkeit die von Cappel gegebenen zu groß, während sie bei geringer Empfindlichkeit zu klein sind.

Stellt man die Empfindlichkeitszahlen im Inductionsfunken für das erste und letzte Metall jeder Gruppe sich einander gegenüber, so fällt Verschiedenes dabei auf. Bei der hier zur bessern Uebersicht folgenden Tabelle sind die Angaben für die Empfindlichkeit der Metalle in der II. Gruppe A aus dem für die grünen Linien gefundenen Resultat genommen.

Tabelle Nr. 4.

I. Gruppe A.		II. Gruppe A.	
Lithium	$\frac{1}{40\,000\,000}$	Magnesium	$\frac{1}{500\,000}$
Caesium	$\frac{1}{1000}$	Barium	$\frac{1}{200\,000}$

I. Gruppe B.		II. Gruppe B.	
Kupfer	$\frac{1}{30\,000}$	Zink	$\frac{1}{200\,000}$
Gold	$\frac{1}{8000}$	Quecksilber	$\frac{1}{10\,000}$

Zunächst ist leicht ersichtlich, daß die Empfindlichkeit in der ganzen 1. Gruppe viel größere Differenzen aufweist, wie in der 2. Gruppe, was mit dem chemischen Verhalten der einzelnen Metalle zu einander in anderen Beziehungen vollständig übereinstimmt.

So zeigen die Erdalkalien, wie sie überhaupt in ihrem chemischen Verhalten einander am ähnlichsten sind, auch bei den hier angestellten Versuchen die größte Gesetzmäßigkeit. Ferner ist für das Verhalten der 2. Gruppe B, wo das erste Metall Zink sich in seiner Empfindlichkeit an das letzte Metall der 2. Gruppe A Barium anschließt, während das letzte Glied der 2. Gruppe B Quecksilber sich der 1. Gruppe B nähert, ein Grund darin zu suchen, daß diese Gruppe den Uebergang von den Leicht- zu den Schwermetallen bildet. Hinsichtlich des Magnesiums wäre noch folgendes zu bemerken: Während dieses Element von einem Teil der Chemiker zu den Erdalkalien gerechnet wird, führen andere es bei der Gruppe des Zinks an. Der Umstand, daß Magnesium in der Bunsenflamme kein Spectrum giebt, teilt es allerdings mit den Elementen der 2. Gruppe B. Wenn man indes allein sein Spectrum im Inductionsfunken berücksichtigt, so gehört es wegen aller dort auftretenden Gesetzmäßigkeiten in spectralanalytischer Beziehung entschieden zu den Elementen der 2. Gruppe A und wird diese seine Stellung durch die Empfindlichkeitsbestimmung noch weiter von der Spectralanalyse befestigt.

Obwohl die Versuche mit Salzlösungen vor allem im Inductionsfunken für die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen recht gute Resultate geliefert hatten und den Beweis erbrachten, daß das Atomgewicht der Elemente

an und für sich sowie ihrer Verbindungen Einfluß auf die Empfindlichkeit der Metalle in den zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems hat, so wurde doch noch ein Versuch mit festen Salzen gemacht, um zu sehen, wie sich dort die früher gemachten Beobachtungen modifizierten.

Da jedoch die Empfindlichkeit für Lithium bei dieser Methode schon so gering war, daß man für viele Metalle der beiden Gruppen fast keine Empfindlichkeit mehr erwarten konnte, so wurden nur die Metalle der Alkalien in ihren Halogenverbindungen zu diesen Untersuchungen herangezogen und dazu nur das Funkenspectrum verwandt. Dieses wurde mit derselben Stromstärke und derselben Funkenstrecke wie bei den Lösungen benutzt.

An die Stelle von Wasser trat Phosphorsalz von der chemischen Beschaffenheit $PO_4\ NH_4\ Na\ H + 4\ H_2O$.

Es wurde dann folgendermaßen verfahren: Ein kleiner Platintiegel wurde ausgeglüht und nach dem Erkalten gewogen. Darauf wurde in ihm eine gewisse Menge Phosphorsalz zum Schmelzen gebracht, die in der Regel mit $^1/_{10}$ gr des zu untersuchenden Salzes gemischt war. Die Salzmenge durfte dabei erst nach und nach in den Platintiegel gebracht werden, weil durch das viele Krystallwasser sehr leicht Teile des zu untersuchenden Salzes herausgeschleudert werden konnten. Nach längerem Glühen, wenn alles Wasser und Ammoniak verdampft war und am Boden des Tiegels eine Kruste von durchsichtigem Salze zurückgeblieben war, ließ man das Ganze erkalten. Durch nochmaliges Abwägen des Platintiegels ermittelte man das Gewicht der ganzen Mischung und rechnete aus, wie viel von dem zu untersuchenden Metall in einem Milligramm des Gemisches sich befand. Ein Teil der Mischung wurde dann zur Untersuchung gebraucht, der andere Teil wieder mit neuem Phosphorsalz gemischt und geschmolzen und so in der Verdünnung fortgefahren, bis die Linien des betr. Metalls nicht mehr im Spectrum erschienen. Um das Salzgemisch

im Inductionsfunken zum Verdampfen zu bringen, wurde auf folgende Weise verfahren. Das Salz wurde als negative Electrode in eine kleine Platinspirale gebracht, die ihrerseits zur Isolierung auf einer Glasplatte befestigt war. Ueber das Salz wurde dann, wie bei den Versuchen mit Lösungen der Salze die positive Platinelectrode in so kurzem Zwischenraume angebracht, daß ein kleiner intensiver Funken nach dem festen Salze übersprang. Inductionsapparat und Accumulatoren waren dieselben wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Folgende Tabelle giebt die Resultate an, die bei Anwendung dieser Methode für die Empfindlichkeit der vier Alkalimetalle ermittelt wurden.

Tabelle Nr. 5.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie
Li Cl	$\frac{1}{200\,000}$	α
Li Br	$\frac{1}{200\,000}$	α
Li J	$\frac{1}{200\,000}$	α
K Cl	$\frac{1}{20}$	α
K Br	$\frac{1}{20}$	α
K J	$\frac{1}{20}$	α
Rb Cl	$\frac{1}{100}$	α
Rb Br	$\frac{1}{100}$	α
Rb J	$\frac{1}{100}$	α

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr.	Linie
Cs Cl	$\frac{1}{400}$	α
Cs Br	$\frac{1}{400}$	α
Cs J	$\frac{1}{400}$	α

Vergleich der Metalle untereinander.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr
Lithium	$\frac{1}{200\,000}$
Kalium	$\frac{1}{20}$
Rubidium	$\frac{1}{100}$
Caesium	$\frac{1}{400}$

Auffallend ist bei diesen Ergebnissen vor allem, daß bei den verschiedenen Halogenverbindungen abweichend von den früher gefundenen Resultaten die Empfindlichkeit für ein Metall dieselbe ist. Das liegt hauptsächlich daran, daß beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz die Halogene teilweise als Gas entwichen sind oder sich mit den andern vorhandenen Elementen vereinigt haben. Vielleicht ist aber auch noch ein geringer Unterschied vorhanden, der jedoch zu klein war, um auf diesem Wege festgestellt zu werden.

Was die Empfindlichkeit selbst anbetrifft, so ist sie im Durchschnitt um das zwanzigfache von der bei Lösungen verringert worden.

Dies beruht wohl erstens darauf, daß die Verteilung des Metalls in dem Salzgemisch keine so allseitige ist, wie in Flüssigkeiten, sodann beeinflussen aber auch die anderen vorhandenen Elemente, vor allem das Natrium die Reactions-

fähigkeit der betreffenden Metalle, worüber später an geeigneter Stelle noch gesprochen werden soll. Schließlich war vielleicht auch die Wahl des Phosphorsalzes für die Halogenverbindung als Verdünnungsmittel nicht günstig, da ersteres sich besser mit den Metalloxyden verbindet, wie ja hinlänglich bekannt ist. Jedenfalls hat diese Methode nur einen negativen Vorteil gebracht, nämlich gezeigt, daß ihr die Methode mit Salzlösungen entschieden vorzuziehen ist, wenn es sich um Empfindlichkeitsnachweise bei den Metallen auf spectralanalytischem Wege handelt. Denn das Verfahren mit festen Salzen ist kostspieliger, complizierter, zeitraubender und liefert vor allem viel schlechtere Resultate wie die frühere Methode. Aus allen diesen Gründen wurde es auch nur für die vier genannten Elemente durchgeführt und nur deshalb in diese Abhandlung aufgenommen, um auf die Unbrauchbarkeit dieser Methode hinzuweisen und die Güte der andern desto mehr hervorzuheben.

Nachdem man mit verschiedenen Methoden die Empfindlichkeit der Metalle geprüft hat, kann man noch einen Schritt weiter gehen und untersuchen, ob die so gefundene Reactionsfähigkeit durch fremde Einflüsse nicht verändert wird. Bis jetzt ist nur immer ein Metall allein in jeder Lösung untersucht worden, und es fragt sich, ob nicht eine gegenseitige Beeinflussung der Empfindlichkeit eintritt, wenn mehrere Metalle in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind.

Da weist schon Bunsen in seinen „Spectralanalytischen Untersuchungen“ [Pogg. Ann. 155 p. 369 (1875)] darauf hin, daß eine nur bei höheren Temperaturen flüchtige Substanz, die für sich allein ein intensives Linienspectrum hat, allmählich an Deutlichkeit in ihren Linien abnimmt, wenn ein anderer schon bei niederen Temperaturen flüchtiger, kein Spectrum gebender Stoff in steigendem Verhältniß beigemengt wird. Und an einer andern Stelle in derselben Arbeit p. 371 behauptet er, die Erkennung des Lithiums, Thalliums und Natriums durch die Gegenwart aller

Elemente der Alkaligruppe werde so wenig beeinträchtigt, daß man noch Quantitäten jener drei Metalle nachweisen könne, die sich sonst jeder Wahrnehmung entziehen würden, während für die 3 andern Elemente Kalium, Rubidium und Caesium dies nicht der Fall sei, also eine Beeinträchtigung der Empfindlichkeit vorliege. Ferner ist, wenn auch irrtümlich, mehrfach behauptet worden, einzelne Elemente zeigten ihre Linien nicht, wenn gewisse andere hinzuträten. So will Palmieri gefunden haben, daß Kupferchlorid neben Natriumchlorid verschwinde usw. Ebenso behauptet Niklès, Thallium sei unsichtbar neben Natrium usw. [L. Palmieri, Rendic. Accad. di Napoli 20. p. 232—233 (1882) und J. Niklès, Note sur la raie spectral du thallium C. R. 58. p. 132 (1864)].

Diese Behauptungen haben sich zwar als falsch herausgestellt und die letzte ist schon durch die oben angegebene Arbeit von Bunsen widerlegt, aber diese Untersuchungen galten nur concentrierten Lösungen.

Bei ganz verdünnten Lösungen ist die Sache noch nicht so genau untersucht worden, und daher wurden an dieser Stelle einige Versuche über Salzmischungen angestellt, deren Resultate weiter unten mitgeteilt werden sollen.

Wenn man zwei Metalle zusammen in Lösung bringt, so kann man das in verschiedenem Verhältnis für die einzelnen Metalle thun. Bereitet man die Lösung im Verhältnis 1 : 1 = Metall : Metall, wie es bei den hier angestellten Untersuchungen geschehen ist, so ist, wenn die Mischung in die Flamme oder den Funken kommt, folgendes zu bedenken. Die einzelnen Elemente sind verschieden flüchtig, ihre Linien werden also nicht gleichzeitig, sondern nacheinander erscheinen.

Sodann ist in jedem Milligramm der Flüssigkeit aller Berechnung nach, abgesehen von den chemischen Prozessen, die sich da abspielen können, nur die Hälfte von jedem Element. Demzufolge könnte ihre Empfindlichkeit also nur

halb so groß sein wie in den früheren Untersuchungen. Sodann wäre es möglich, daß die Atomschwingungen der Elemente durch das Zusammenstoßen verschiedener Molekeln etwas modifiziert werden könnten, sodaß dann auch in den auftretenden Linien der betreffenden Metalle eine Veränderung einträte, etwa so, daß sonst starke Linien jetzt schwach würden und umgekehrt.

Um nach diesen Theorien auch die Praxis sprechen zu lassen, wurden, wie schon erwähnt, Lösungen von zwei Metallen im Verhältnis 1 : 1 — Metall : Metall vereinigt und zwar wurden nur die Chloride zu diesen Versuchen verwandt. Es wurde aus jeder Untergruppe je ein Metall mit einem aus derselben oder einer andern Gruppe zum Theil in der Bunsenflamme, alle im Funkenspectrum analysiert, außerdem noch Natrium und Thallium, weshalb die Reactionsfähigkeit des letztern zu bestimmen notwendig war, die ja schon in Tabelle Nr. 1 und 2 aufgeführt wurde. Die Lösungen wurden wie früher hergestellt, nur mit dem Unterschiede, daß jetzt zwei Lösungen zusammen in einem Gefäß stetig verdünnt wurden. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Resultate und hat dieselbe Einteilung wie die früheren, nur sind, da alle Versuche mit den Chloriden ausgeführt wurden, statt der Verbindung einfach die Metalle gesetzt worden und statt der Helligkeit der Linie zeigt in der vierten Kolonne 1 und 2 die Zeit an, wie die Linien der Metalle sichtbar werden.

Tabelle Nr. 6 für Flammenspectra.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie	Erscheinen der Linie
Lithium	$\frac{1}{300\,000}$	α	2
und			
Natrium		α	1

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr.	Linie	Erscheinen der Linie
Lithium	$\frac{1}{100\,000}$	α	1
und			
Caesium	$\frac{1}{100}$	α	2
Lithium	$\frac{1}{100\,000}$	α	1
und			
Thallium	$\frac{1}{50\,000}$	α	2
Thallium	$\frac{1}{40\,000}$	α	2 lange nachher
und			
Natrium		α	1

Wie vorstehende Tabelle zeigt, wird das Thallium so=zusagen durch andere Metalle in keiner Weise in seiner Empfindlichkeit beeinflußt. Anders hingegen Lithium, das schon von Natrium um die Hälfte unempfindlicher wird, was die Annahme erklärt, daß in einem Milligramm Flüssigkeit nur mehr die Hälfte der Quantität Lithium ist wie früher. Caesium und Thallium verringern die Reactionsfähigkeit aber schon um das sechsfache, was mit deren schweren Atomgewicht zusammenhängen mag, besonders da bei fast gleichen Atomgewichten auch ihr Einfluß auf Lithium derselbe ist. Nun verringert aber Lithium auch die Empfindlichkeit von Caesium und zwar um das dreihundertfache, was ziemlich unerklärlich ist, aber mit den von Bunsen gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Wie sich nun im Inductionsfunken die Sache gestaltet, zeigt folgende Tabelle.

Tabelle Nr. 3 für Funkenspectra.

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie	Erscheinen der Linie
Lithium	$\frac{1}{10\,000\,000}$	α	2
und			
Natrium			1
Lithium	$\frac{1}{800\,000}$	α	2
und			
Magnesium	$\frac{1}{400\,000}$	5183	1
Lithium	$\frac{1}{200\,000}$	α	1
und			
Kupfer	$\frac{1}{20\,000}$	5218	2
Lithium	$\frac{1}{1\,000\,000}$	α	1
und			
Thallium	$\frac{1}{10\,000\,000}$	α	2
Thallium	$\frac{1}{30\,000\,000}$	α	2
und			
Natrium			1
Thallium	$\frac{1}{4\,000\,000}$	α	1
und			
Magnesium	$\frac{1}{20\,0000}$	5183	1

Name	Gewichtstheil des Metalls in mgr	Linie	Erscheinen der Linie
Thallium	$\frac{1}{3\,000\,000}$	α	1
und			
Kadmium	$\frac{1}{20\,000}$	5085	2
Thallium	$\frac{1}{2\,000\,000}$	α	1
und			
Kupfer	$\frac{1}{10\,000}$	5218	2

Thallium und Magnesium erscheinen fast gleichzeitig, doch ist die Thalliumlinie bedeutend heller wie das Magnesiumtriplet.

Im Funkenspectrum macht sich im Bezug auf gegenseitige Beeinflussung der Metalle in ihrer Empfindlichkeit eine größere Gesetzmäßigkeit geltend, als im Flammenspectrum. Lithium wird von jedem Metall der folgenden Gruppen in steigendem Verhältnis in seiner Reactionsfähigket behindert. Während Natrium als Metall derselben Untergruppe die Empfindlichkeit des Lithiums um das 4fache verringert, ist die Reaktionsfähigkeit dieses Metalls durch Einwirkung vom Kupfer schon um das 200fache gesunken. Umgekehrt übt das Lithium auf die Metalle der folgenden Gruppe fast gar keinen Einfluß aus. Die Empfindlichkeit von Magnesium, Kadmium und Kupfer ist dieselbe im Funkenspectrum wie ohne Lithium. Wir finden also, daß, wenn zwei Metalle in einer Lösung vorhanden sind, die Abnahme ihrer Empfindlichkeit in der Weise erfolgt, daß die Leichtmetalle von den Schwermetallen in steigendem Verhältnis nach den Schwermetallen hin beeinflußt werden; während das Schwermetall keine oder nur eine kleine Verringerung seiner Empfindlichkeit durch das Leichtmetall erleidet. Dies gilt jedoch nur für die Metalle der zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems. Thallium,

das der dritten Gruppe angehört, zeigt schon ein anderes Verhalten. Es wird, obwohl selbst ein Schwermetall, von allen andern beeinflußt, aber ganz in der Weise wie Lithium, indem mit wachsendem Atomgewicht in jeder Gruppe diese Beeinflussung durch die betreffenden Metalle zunimmt. Umgekehrt übt es aber auch auf alle andern Metalle eine Verringerung ihrer Reactionsfähigkeit aus, die jedoch vom Lithium bis zum Kupfer abnimmt. Auffallend ist auch, daß Thallium die Empfindlichkeit des Lithiums nur um das 40-fache verringert, also fünfmal schwächer wie Kupfer. Vielleicht ist diese Erscheinung in der größeren Flüchtigkeit des Thalliums zu suchen, denn es scheint überhaupt das flüchtigere Metall durch ein wenig flüchtigeres mehr an seiner Empfindlichkeit einzubüßen wie umgekehrt.

Die Linien des flüchtigeren Metalls erschienen immer zuerst und je nach der Beschaffenheit des andern Metalls dessen Linien viel später. Auch machte sich der Einfluß des beigemischen Metalls schon in der Weise geltend, daß z. B. für Lithium die Linien viel später auftraten, als wenn es allein in der Lösung vorhanden war. Daß neue Linien für die einzelnen Metalle auftraten oder andere verschwanden, wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet, sondern die an und für sich empfindlichsten Linien der Metalle für Funkenspectra wurden auch hier als solche gefunden, wie die Tabelle zeigt.

Welche chemischen Prozesse diesen Erscheinungen zu Grunde liegen, ist noch wenig bekannt, und kann man nur Vermutungen darüber aussprechen, wie die gegenseitige Beeinflussung stattfindet. Ob die auftretenden Dämpfe des Schwermetalls durch ihr langsameres Diffundieren hindernd auf die des Leichtmetalls wirken, oder die einzelnen Teilchen der verschiedenen Metallmolekeln gegenseitige Kräfte aufeinander ausüben, wobei das schwerere Metall überwiegend ist, oder ob die Elektrolyse für die verschiedenen Metallsalze sich anders gestaltet, das bleibt noch dahingestellt.

Jedenfalls existiert eine gegenseitige Einwirkung der

Metalle, wenn sie nebeneinander vorhanden sind und muß daher bei Untersuchungen, wo es sich um unendlich kleine Mengen in Gemischen handelt, von der quantitativen Spectralanalyse wohl berücksichtigt werden. Bei den hier angestellten Versuchen waren die beiden Metalle immer in gleichen Mengen vorhanden, wenn nun das eine in der doppelten, dreifachen ꝛc. Menge vorhanden ist, wird je nach der Art des Metalls oder zu welcher Gruppe das mehr oder minder vorhandene gehört, der Einfluß auf die Empfindlichkeit mehr nach oben oder unten für beide modifiziert werden. Sind ferner mehr als 2 Metalle nebeneinander vorhanden, so wird sich die Empfindlichkeit durch gegenseitigen Einfluß wieder für die einzelnen Elemente anders gestalten, und wiederum wird das Verhältnis ein anderes sein, je nach der Form, in welcher die Metalle untersucht werden, in Lösung oder als feste Salze.

Da ferner Natrium auch die Empfindlichkeit der Metalle verringert, so muß also deren Reaktionsfähigkeit in einer staubfreien Atmosphäre, etwa in Wasserstoff, gesteigert werden, wenn auch nicht in dem Maße, wie hier gefunden wurde. Denn in der Lösung sind die Teilchen verschiedener Metalle doch in viel engere Berührung mit einander gebracht, können sich daher viel mehr beeinflussen, als wie dies bei Hinzutreten des Natriums aus der Luft der Fall ist, was aus den früheren Tabellen ja auch ersichtlich ist.

Die Behauptung von Bunsen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thallium, Lithium, Natrium und der andern Alkalien die Empfindlichkeit der erstgenannten Metalle keine ungünstige Veränderung erleidet, gilt also für verdünnte Lösungen nicht mehr, was Bunsen sicher bei systematischem Vorgehen mit Gemischen auch hätte beobachten müssen. Die Verhältnisse bei Gemischen sind jedenfalls, wie diese Erwägungen zeigen, sehr complizierter Art und bedürfen zur völligen Aufklärung noch eingehender Untersuchungen.

Die so gefundenen Einflüsse auf die spectralanalytische Reactionsfähigkeit beruhten auf Veränderungen der unter-

suchten Lösungen. Es wurden darum noch Untersuchungen darüber angestellt, ob sich Empfindlichkeitsdifferenzen herausstellten, wenn Veränderungen in der Flamme durch Zuleiten anderer Gase vorgenommen wurden.

Es wurden demnach dem Leuchtgas andere Gase beigemischt und zwar Salzsäuregas und Chloroformdämpfe. Smithells nämlich, der viele Untersuchungen über die Leuchtkraft 2c. der Flamme angestellt hat, berichtet in einer Arbeit, überschrieben „The Luminosity of Gases" (The Phil. Mag. 39. p. 122—133 (1895)) über Versuche mit Kupfer- und Goldsalzen, deren verschiedene Verbindungsspectra er in der Leuchtgasflamme untersuchte, und dann in einem Gemisch von Leuchtgas und Salzsäuregas einerseits und Leuchtgas und Chloroform anderseits. Er fand, daß solange kalte Salzsäure der Bunsenflamme zugeführt wurde, die Spectren sich in keiner Weise veränderten, wohl aber, wenn Salzsäuregas oder Chloroformdämpfe dem Gas beigemischt wurden, daß dann viele Linien verschwanden, die hauptsächlich den Metallen angehörten.

Weiter auf die Versuche dieses Autors einzugehen, hat keinen Zweck, da er doch ganz andere Ziele dabei verfolgte wie in diesen Untersuchungen, die ja nur die Empfindlichkeit der Metalle auf spectralanalytischem Gebiete beobachten wollen. Smithells bediente sich zur Einführung der Dämpfe in die Flamme des Bunsenbrenners eines sehr complizierten Apparates, der außerdem den Flammenkegel in zwei Teile trennte.

Da es sich hier nur um einige Prüfungen des Einflusses dieser Dämpfe auf die Empfindlichkeit handelte, so wurde ein einfacheres Verfahren eingeschlagen.

Flüssige Salzsäure oder Chloroform wurden in einem Glaskolben zum Sieden erhitzt, dann die Dämpfe durch ein Zuleitungsrohr aufgefangen und nach der einen von den Oeffnungen des Bunsenbrenners geleitet, die zum Eintritt der atmosphärischen Luft dienen. Die Spitze des Zuleitungsrohres, die fein nach oben ausgezogen war, befand sich ganz

im Innern des Brenners über der Oeffnung, wo das Leuchtgas eintritt, sodaß dieses die entwickelten Dämpfe mit nach oben reißen mußte. Unmittelbar vor dem Eintritt des Rohres in den Brenner war nach unten ein Ansatzrohr angeschmolzen, welches den Dampf, der sich bis hierher wieder condensiert hatte, in ein unteres Gefäß ablaufen ließ, und so die Flüssigkeit dem Brenner fernhielt, um ein Auslöschen der Flamme zu vermeiden. Luft trat noch genug durch die zweite Oeffnung in den Brenner ein, um die Flamme nicht leuchtend zu machen, wie denn überhaupt in der Bunsenflamme vor dem Zutritt der Dämpfe durch diese Vorrichtung keine Aenderung eintrat. Wurde nun zunächst Chloroformdampf eingeleitet, so färbte sich die Flamme zuerst blau, dann schmutzig gelb, bis sie bei immer stärkerem Zugang dieses Dampfes leuchtend wurde. Letztere Erscheinung beruhte darauf, daß der Chloroformdampf unten den Eintritt der Luft abhielt. Es mußte daher die Dampfentwicklung so geregelt werden, daß nicht zuviel Chloroform in die Leuchtgasflamme gelangte.

Brachte man nun einen Glasstab in die Flamme, so sah man schon mit bloßem Auge, daß die Flamme lange nicht so intensiv gelb gefärbt war, wie in reinem Leuchtgas gemischt mit Luft. Ein Blick ins Spectroscop zeigte denn auch die beiden D-Linien viel schwächer als sonst, gleichsam etwas gebleicht. Außerdem zeigte sich im grünen Teil des Spectrums ein heller Hintergrund, der vom vielen Chlor herrühren mochte. Salze, die in diese Flamme gebracht wurden zeigten folgende Empfindlichkeit: — Es wurden nur die in Wasser gelösten Chloride dabei verwandt —

Caesium	$\frac{1}{100}$ mgr	war gar nicht sichtbar		
Lithium	$\frac{1}{4000}$ „	Linie	α	sichtbar
Thallium	$\frac{1}{8000}$ „	„	α	„
Calcium	$\frac{1}{400}$ „	„	5587	„

Die Empfindlichkeit nimmt also, wie diese Beispiele zeigen, so ungeheuer ab, daß man überhaupt von einer Empfindlichkeit fast nicht mehr reden kann.

Lithiumsalz, das sonst die Flamme hochrot färbt, brachte im Chloroformdampf eine rosa-ähnliche Flamme hervor.

Diese auffallenden Wirkungen des Chloroformdampfes auf die Metallspectren wird zum Teil auf das Massenwirkungsgesetz zurückzuführen sein.

Die Chloride werden, wenn Chloroform in die Flamme kommt, ebenso wie durch Salzsäure weniger dissoziiert. Zum Teil wird diese Erscheinung auch auf einer Erniedrigung der Temperatur in der Flamme beruhen, die unten weiter besprochen werden soll.

Hier sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß, nachdem die Entwicklung von Chloroformdampf aufgehört hatte, die nichtleuchtende Bunsenflamme sich mit einem schönen blauen Rande färbte, der ungefähr zwei mm breit war und sehr lange anhielt.

Mischte man statt Chloroform Salzsäuredampf der Flamme bei, so wurde dieselbe schwach blau gefärbt. Ein in die Flamme gehaltener Glasstab zeigte die Natrium-Linien intensiver wie vorher bei Chloroform.

Für andere Salze war die Empfindlichkeitsgrenze folgende:

				Linie
Lithium	$\frac{1}{40\,000}$		mgr	α
Thallium	$\frac{1}{80\,000}$		„	α
Chalcium	$\frac{1}{4000}$		„	5587
Caesium	$\frac{1}{100}$	kaum sichtbar	„	α

Salzsäuregas erwies sich also für die spectralanalytische Reactionsfähigkeit zehnmal besser wie Chloroformdampf. Einerseits mag das in der chemischen Zusammensetzung

beider Körper liegen, anderseits auch daran, daß, wie schon erwähnt, bei Chloroformdämpfen im Spectrum sich ein heller Hintergrund findet, der im Salzsäuregas nicht vorhanden ist, und der die Empfindlichkeit unseres Auges etwas beeinträchtigen kann. Ebenfalls wurde bei Einführung von Salzsäuregas in die Bunsenflamme eine Abnahme in der Temperatur der Flamme konstatiert, die aber geringer wie beim Chloroform war. Auf diesen Umstand läßt sich auch die höhere Empfindlichkeit der Metalle in diesem wie in jenem Gas zurückführen.

Die Messung der Temperatur geschah auf ziemlich rohe Weise, nur um einen etwaigen Anhalt für die genannten Erscheinungen zu haben. Als Thermoelement wurde ein zusammengedrillter Nickel- und Platindraht benutzt und dieser mit einem Spiegelgalvanometer von Thomson verbunden. Die Ablesung geschah mittels Fernrohr an einer Millimeterskala. Das Fadenkreuz stand, wenn kein Strom durch das Galvanometer ging, auf 0 der Scala. Beim Erhitzen des Drahtes in der Bunsenflamme stellte sich das Fadenkreuz auf 95

bei Anwesenheit von HCl-Gas auf 85

Differenz **10**

bei Leuchtgas stand das Fadenkreuz auf 95

bei Anwesenheit von $CHCl_3$-Gas auf 80

Differenz **15**

Wie man ersieht, wurde die Temperatur des Leuchtgases durch die Beimengung dieser Dämpfe, bei Salzsäure fast um $\frac{1}{10}$, bei Chloroform um beinahe $\frac{1}{6}$ erniedrigt.

Man kann also die große Unempfindlichkeit der Metalle in der mit diesen Dämpfen gemischten Bunsenflamme zum guten Teil auch der Temperaturerniedrigung zuschreiben.

Die Bestimmung der Temperaturveränderungen in der Leuchtgasflamme durch Beimischung von Chloroform- oder Salzsäuredämpfen zog dann den Versuch nach sich, überhaupt zu bestimmen, wie die Temperatur bei Einführung

der Salze in die Flamme sich verhalte, ob sie überhaupt und in welcher Weise sie für die verschiedenen Metalle abnehme.

Zu diesem Zwecke wurden ganz concentrierte Lösungen von einigen der bisher untersuchten Metallchloride hergestellt in der Art, daß destilliertes Wasser mit dem betreffenden Salze vollständig gesättigt war. Die Lösungen wurden dann, wie früher bei den Empfindlichkeitsversuchen im Flammenspectrum, vermittelst eines Platindrahtes in die Flamme eingeführt, nur war die Flüssigkeitsmenge bedeutend größer wie früher.

Die Beobachtung der Temperaturen geschah genau auf dieselbe Weise, wie sie schon in den Untersuchungen mit Salzsäuregas und Chloroformdämpfen beschrieben wurde.

Das Fadenkreuz des Fernrohres stand

bei der Temperatur der Leuchtgasflamme			auf	95	der	Scala
„	Einführung des leeren Platindrahtes		„	93	„	„
„	„	von Lithium	„	91	„	„
„	„	„ Kadmium	„	88	„	„
„	„	„ Magnesium	„	86	„	„
„	„	„ Kupfer	„	83	„	„

Diese Temperatur-Messungen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit; dafür wurden sie viel zu roh angestellt. Sie wollen nur beweisen, daß die Salze in der Flamme eine Temperaturerniedrigung herbeiführen und daß die Temperaturdifferenz für verschiedene Metalle verschieden ist.

Wie man aus vorstehenden Zahlen sieht, sinkt die Temperatur in der Reihenfolge, wie die Metalle darin geordnet sind. Für Lithium ist sie am kleinsten, 2 Scalenteile, für Kupfer am größten, 10 Scalenteile.

Diese Erscheinung findet ihre Erklärung sehr einfach, wenn man sie, wie alle chemischen Erscheinungen, als eine periodische Function des Atomgewichtes der Metalle auffaßt. Mit den Temperaturbestimmungen wurden die Versuche

über die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen abgeschlossen.

Bevor die dabei gefundenen Thatsachen nochmals in kurzen Sätzen ausgesprochen werden, soll noch auf einiges aufmerksam gemacht werden.

Die hier besprochenen Versuche beziehen sich nur auf das sichtbare Spectrum und lassen den ultraroten und ultravioletten Teil ganz außer acht. Würde der für das Auge unsichtbare Teil des Spectrums auch zur Untersuchung über die Empfindlichkeit herangezogen etwa mit Hilfe der Photographie, so ergäben sich jedenfalls ganz andere Resultate. Denn es ist ja Thatsache, daß viele Elemente ihre empfindlichsten Linien im unsichtbaren Teil des Spectrums haben, so z. Bsp. Magnesium im Ultravioletten.

Die in diesem Sinne angestellten Beobachtungen haben ja sicherlich für die Wissenschaft einen hohen Wert, für die tägliche Praxis aber, wo es vor allem auf rasches Erkennen der einzelnen Metalle mit dem Auge ankommt unter möglichst einfachen Mitteln, ist das unsichtbare Spectrum nicht so brauchbar und daher in dieser Arbeit nicht berücksichtigt worden.

Was ferner die für die Metalle der Kaligruppe erzielten Empfindlichkeitsangaben betrifft, so wurde gefunden, daß hier die Empfindlichkeit mit wachsendem Atomgewicht zunehme. Die Ursache dafür wurde in der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges für die Linien der betreffenden Metalle angegeben, indem auf eine Abhandlung von H. Ebert über die Empfindlichkeit des Auges verwiesen wurde.

Ebert hat gefunden [Wiedem. Ann. 33. p. 150], daß die Empfindlichkeit eines normalen Auges im Roten für die Wellenlänge bei 7000 gleich $\frac{1}{25}$ der im Grünen bei 5300 und die im Blauen bei 4700 gleich $\frac{1}{3}$ der Empfindlichkeit im Grünen ist.

Die für die Elemente der Kaligruppe gefundene Empfindlichkeit hatte bekanntlich z. Bsp. in der Bunsenflamme folgende Werte. (Die empfindlichsten Linien sind jetzt in Wellenlängen daneben gesetzt.)

Kalium	$\frac{1}{4000}$	7698
Rubidium	$\frac{1}{10\,000}$	4202
Caesium	$\frac{1}{30\,000}$	4560

Bezieht man die von Ebert aufgestellte Empfindlichkeit des Auges auf die Linien der genannten Metalle, so kann man nach angefährer Berechnung setzen:

Die Empfindlichkeit des Auges für die K-Linie $= \frac{1}{30}$

" " Rb-Linie $= \frac{1}{8}$

" " Cs-Linie $= \frac{1}{3}$

Kalium wäre demnach für unser Auge zehnmal unempfindlicher wie Caesium, und Rubidium etwa dreimal weniger empfindlich wie Caesium.

Multipliziert man damit die für diese Metalle gefundenen Empfindlichkeitszahlen, so erhält man:

Kalium	$\frac{1}{40\,000}$
Rubidium	$\frac{1}{30\,000}$
Caesium	$\frac{1}{30\,000}$,

sodaß auch hier unabhängig von der Empfindlichkeit unseres Auges die Reactionsfähigkeit der Metalle an und für sich mit wachsendem Atomgewicht abnähme.

Vereinigt man nun alle gemachten Beobachtungen mit Berücksichtigung der letzten Erörterungen, so lassen sich die

selben in folgende Sätze zusammenfassen, von denen einzelne natürlich zur vollen Bestätigung noch späteren Forschungen überlassen bleiben müssen.

1. Bei Bestimmungen über die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen können keine absolute Zahlen angegeben werden, sondern nur relative, weil zu viele Faktoren dabei in Betracht kommen, deren Aenderung auch einen Unterschied in der Empfindlichkeit nach sich ziehen kann.

2. Gesetzmäßigkeiten in der Empfindlichkeit kann man für die einzelnen Metalle nur dann erwarten, wenn man sich entsprechende Linien verschiedener Elemente miteinander vergleicht.

3. In den zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems nehmen die Metalle jeder Untergruppe mit wachsendem Atomgewicht an Empfindlichkeit auf spectralanalytischem Gebiete ab.

4. In den Halogensalzen dieser Metalle nimmt die Empfindlichkeit für ein und dasselbe Metall mit wachsendem Atomgewicht des Halogens ab, ebenso in den Sauerstoffverbindungen mit Vermehrung der Sauerstoffatome.

5. Bei Gegenwart von mehreren Metallen beeinflussen sie gegenseitig ihre Empfindlichkeit und zwar in der Weise, daß beim Uebergang von den Leicht- zu den Schwermetallen die Empfindlichkeit der Leichtmetalle immer mehr abnimmt, die Schwermetalle dagegen in demselben Grade immer weniger beeinflußt werden.

6. Wird Salzsäuregas oder Chloroformdampf dem Leuchtgas beigemengt, so nimmt die Empfindlichkeit der Metalle im Flammenspectrum bedeutend ab und zwar für Chloroformdampf mehr wie für Salzsäuregas.

7. Die Temperaturabnahme der Bunsenflamme beim Verdampfen von Salzlösungen in ihr ist eine periodische Function des Atomgewichtes der betreffenden Metalle in der Lösung.

Thesen.

1. Die Pyroelectricität der Krystalle beruht nur zum Teile auf der durch die Temperaturänderungen verursachten Deformation, ein Teil der Pyroelectricität ist eine directe Wirkung der Erwärmung.
2. Der Simon'sche Flüssigkeitsunterbrecher ist in jeder Weise dem von Wehnelt construierten vorzuziehen.
3. Daß eine polarisierte Fluorescenz allen mit Fluorescenz begabten doppeltbrechenden Krystallen zukomme, trifft nicht in allen Fällen zu, wie Urannitrat ꝛc. zeigen.
4. Bei Gegenwart von mehreren Metallen beeinflussen sie gegenseitig in spektralanalytischer Beziehung ihre Empfindlichkeit und zwar in der Weise, daß beim Uebergang von den Leicht- zu den Schwermetallen die Empfindlichkeit der Leichtmetalle immer mehr abnimmt, die Schwermetalle dagegen in demselben Grade immer weniger beeinflußt werden.



Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Willy Schuler, katholischer Confession, am 8. Februar 1875 zu Trier als Sohn der Eheleute Kaufmann Wilhelm Schuler und Bertha Bergmann.

Nach neunjährigem Besuch des Friedrich-Wilhelmsgymnasiums meiner Vaterstadt erhielt ich daselbst Ostern 1897 das Reifezeugnis und widmete mich dann dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften an den Universitäten Münster, Straßburg und Bonn.

Von Oktober 1897 bis Oktober 1898 genügte ich in Münster meiner Militärpflicht.

Folgende Herren Professoren und Dozenten sind meine Lehrer gewesen:

Anschütz, Becker, Bender, Deiters, Erdmann, Fischer, Hagenbach, Heffter, Jost, Kayser, Ketteler †, Killing, Kortum, Landois, Laspeyers, v. Lilienthal, Lipschitz, Pflüger, Reye, Graf zu Solms-Laubach, Straßburger, Ziegler.

Ihnen allen gebührt mein Dank.

Besonderen Dank schulde ich dem Herrn Prof. Dr. H. Kayser, dem Veranlasser und wohlwollenden Förderer dieser Arbeit.



